

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 832 958 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
01.04.1998 Bulletin 1998/14

(51) Int Cl. 6: C10G 67/12, C10G 67/04,  
C10G 65/06, C10G 67/00,  
C10G 65/00

(21) Numéro de dépôt: 97402088.5

(22) Date de dépôt: 08.09.1997

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorité: 24.09.1996 FR 9611691

(71) Demandeur: Institut Français du Pétrole  
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:  
• Chapus, Thierry  
69001 Lyon (FR)  
• Marcilly, Christian  
78800 Houilles (FR)  
• Didillon, Blaise  
92500 Rueil Malmaison (FR)  
• Cameron, Charles  
75005 Paris (FR)

### (54) Procédé et installation pour la production d'essences de craquage catalytique à faible teneur en soufre

(57) L'invention concerne un procédé de traitement des essences de craquage catalytique comprenant:

- un fractionnement de la coupe essence brute en deux coupes;
- une éventuelle hydrogénéation sélective des diènes de la coupe légère, puis un hydrotraitements doux et un strippage;
- un adoucissement de la coupe légère qui a lieu avant l'hydrotraitements doux, par contact avec un catalyseur supporté à 0,1-1% de palladium, ou bien

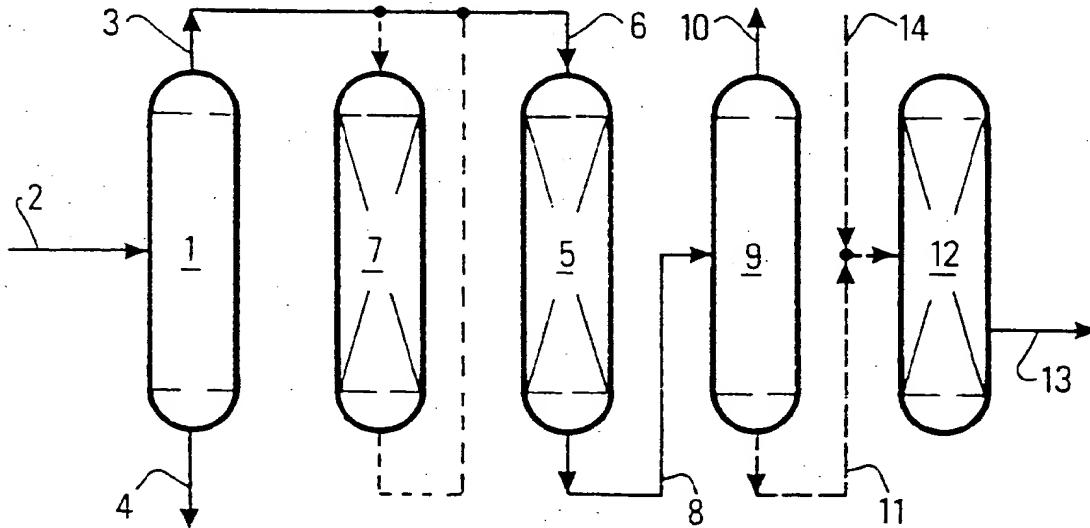
qui a lieu après l'hydrotraitements doux et qui est alors un adoucissement extractif ou par un catalyseur avec base alcaline incorporée ou non et un agent oxydant.

La fraction essence lourde est éventuellement désulfurée dans une unité d'hydrotraitements.

L'essence légère désulfurée et adoucie peut être versée au pool essence, directement ou en mélange avec la coupe essence lourde désulfurée.

L'invention concerne également une installation pour mettre en oeuvre ce procédé.

FIG.1



**Description**

La présente invention concerne un procédé et une installation pour la production d'essences de craquage catalytique à faible teneur en soufre.

5 La production d'essence reformulée répondant aux nouvelles normes d'environnement nécessite notamment que l'on diminue leur concentration en oléfines et/ou en aromatiques (surtout le benzène) et en soufre (dont les mercaptans). Les essences de craquage catalytique présentent des teneurs en oléfines élevées, et le soufre présent dans le pool essence est imputable à près de 90 % à l'essence de FCC.

10 L'hydrotraitemen<sup>t</sup> de la charge envoyée au craquage catalytique permet d'atteindre des essences contenant typiquement 100 ppm de soufre. Les unités d'hydrotraitemen<sup>t</sup> de charges FCC opèrent cependant dans des conditions sévères de température et de pression, ce qui suppose un effort d'investissement important.

15 L'hydrotraitemen<sup>t</sup> des essences de craquage catalytique permet à la fois de réduire la teneur en soufre et en oléfines de la coupe. Cependant, ceci présente l'inconvénient majeur d'entrainer une perte très importante en octane baril de la coupe, en raison de la saturation de l'ensemble des oléfines.

20 Il a été déjà proposé des procédés d'hydrotraitemen<sup>t</sup> des essences FCC. Par exemple, le brevet US-5,290,427 décrit un procédé consistant à fractionner l'essence, désulfurer les fractions et convertir la fraction essence sur une zéolithe ZSM-5.

25 Le brevet US-5,318,690 propose un procédé avec un fractionnement de l'essence, un adoucissement de la fraction légère, tandis que la fraction lourde est hydrodésulfurée, puis convertie sur ZSM-5 et redésulfurée dans des conditions douces. Cette technique est basée sur une séparation de l'essence brute de façon à obtenir une coupe légère pratiquement dépourvue de composés soufrés autres que les mercaptans, de façon à traiter la coupe uniquement avec un adoucissement pour enlever les mercaptans. De ce fait, la coupe lourde contient une quantité relativement importante d'oléfines qui sont en partie saturées lors de l'hydrotraitemen<sup>t</sup>. Pour éviter cette perte d'indice d'octane, le brevet préconise un craquage sur ZSM-5 de façon à produire des oléfines, mais au détriment du rendement. De plus, ces oléfines peuvent se reconstituer en présence d'H<sub>2</sub>S pour former des mercaptans, ce qui a pour inconvénient d'appeler un adoucissement supplémentaire, ou une désulfuration.

30 Un autre moyen couramment utilisé par le raffineur pour traiter ce problème du soufre dans les essences est de séparer la fraction à point d'ébullition d'eau moins 180°C qui contient l'essentiel des composés soufrés autres que les mercaptans. Cette fraction est alors déclassée avec le LCO (light cycle oil) et n'est en général pas valorisée, ou elle est utilisée comme diluant de charge.

35 Le déposant a recherché un procédé de production d'essences à faible teneur en soufre à partir du craquage catalytique, qui permet de valoriser la totalité de la coupe essence, de réduire la teneur en soufre de la coupe essence à de très faibles niveaux, sans perte de rendement essence, et en minimisant la perte en octane.

40 Plus précisément dans le procédé selon l'invention, l'essence brute est fractionnée en au moins une coupe légère à point d'ébullition inférieur ou égal à 210°C contenant la majeure partie des oléfines et des mercaptans, et au moins une fraction lourde. La coupe légère est soumise à un hydrotraitemen<sup>t</sup> doux, en présence d'hydrogène, avec un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VI, à une température de 160-380°C, sous une pression de 5-50 bar, et l'effluent obtenu est strippé pour éliminer H<sub>2</sub>S. La fraction légère est soumise à un adoucissement qui est réalisé par au moins l'un des procédés suivants :

45

- traitement de la coupe légère avant l'hydrotraitemen<sup>t</sup> doux, en présence d'hydrogène avec un catalyseur contenant 0,1-1% de palladium déposé sur un support, à une température de 50-250°C, sous une pression de 4-50 bar;
- adoucissement extractif de l'effluent obtenu après hydrotraitemen<sup>t</sup> doux et strippage;
- adoucissement avec un agent oxydant, un catalyseur et une base alcaline incorporée ou non au catalyseur, de l'effluent obtenu après hydrotraitemen<sup>t</sup> doux et strippage.

50 La charge est une essence de craquage catalytique, dont la gamme de points d'ébullition s'étend typiquement des C5 jusqu'à 220°C. Le point final de la coupe essence dépend bien sûr de la raffinerie et des contraintes du marché, mais reste généralement dans les limites indiquées ci-avant.

55 La teneur en soufre de ces coupes essences produites par craquage catalytique (FCC) dépend de la teneur en soufre de la charge traitée au FCC, ainsi que du point final de la coupe. Les fractions légères ont naturellement une teneur en soufre plus faible que les coupes plus lourdes. Généralement, les teneurs en soufre de l'intégralité de la coupe essence provenant du FCC sont supérieures à 100 ppm poids et la plupart du temps supérieures à 500 ppm poids. Pour des essences ayant des points finaux supérieurs à 200°C, les teneurs en soufre sont souvent supérieures à 1000 ppm poids, pouvant même dans certains cas atteindre des valeurs de l'ordre de 4000 à 5000 ppm poids.

Selon l'invention, l'essence brute provenant du craquage catalytique est fractionnée en au moins une coupe légère et au moins une coupe lourde.

La coupe légère à un point d'ébullition final inférieur ou égal à 210°C, avantageusement inférieur ou égal à 180°C, de

préférence inférieur ou égal à 160°C et encore plus préféré inférieur ou égal à 145°C.

La fraction légère de la coupe essence contient relativement peu de composés soufrés, qui sont présents en majorité sous forme de mercaptans, tandis que les composés soufrés des fractions plus lourdes sont présents sous forme de thiophènes substitués ou non, ou de composés hétérocycliques tels le benzothiophène, qui, contrairement aux mercaptans, ne peuvent pas être éliminés par les procédés extractifs. Ces composés soufrés sont par conséquent éliminés par hydrotraitement. La coupe légère est relativement riche en oléfines, et le soufre est essentiellement présent sous forme de mercaptans, tandis que la coupe plus lourde est relativement pauvre en oléfines et est caractérisée par des teneurs en soufre nettement plus élevées.

De façon plus générale, et contrairement à l'art antérieur le point de coupe est choisi de façon à maximiser la teneur en oléfines dans la coupe légère.

La coupe essence de craquage catalytique (FCC) est ainsi fractionnée en au moins deux fractions, qui sont ensuite soumises à des traitements de désulfuration différents. La fraction légère subit un traitement de désulfuration constitué par une hydrogénéation douce, éventuellement précédée d'une hydrogénéation sélective des dioléfines. Les conditions d'hydrogénéation sont choisies douces pour minimiser la saturation des oléfines de haut indice d'octane. La désulfuration n'est donc pas complète mais elle permet d'éliminer pratiquement tous les composés soufrés autres que les mercaptans de façon à ce que restent dans la coupe essentiellement les mercaptans. Ils sont ensuite éliminés par adoucissement. Cette étape d'adoucissement peut être un adoucissement extractif, ou un adoucissement par oxydation catalytique des mercaptans en lit fixe.

#### 20 • Hydrogénéation des diènes

L'hydrogénéation des diènes est une étape optionnelle mais avantageuse qui permet d'éliminer pratiquement la totalité des diènes présents dans la fraction légère avant l'hydrotraitement doux. Elle se déroule généralement en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII (et de préférence Pt, Pd ou Ni) et un support, à une température de 50-250°C sous une pression de 4-50 bar. Cette étape ne provoque pas forcément l'adoucissement. Il est particulièrement avantageux d'opérer dans des conditions telles qu'un adoucissement, au moins partiel, de l'essence soit obtenu, c'est-à-dire avec la réduction de la teneur en mercaptans.

Pour ce faire, on emploiera avantageusement un catalyseur comprenant 0,1 à 1% de palladium déposé sur un support opérant sous une pression de 4-25 bar, à une température de 50-250 °C, avec une vitesse spatiale horaire du liquide (LHSV) de 1 à 10 h<sup>-1</sup>.

Le catalyseur comporte du palladium (0,1 à 1 % poids, et de préférence 0,2-0,5 % poids) déposé sur un support inerte tel que l'alumine, la silice, la silice-alumine, ou un support contenant au moins 50 % d'alumine.

Un autre métal peut être associé pour former un catalyseur bimétallique, tel que le nickel (1-20 % poids, et de préférence 5-15 % poids) ou l'or (Au/Pd exprimé en poids supérieur ou égal à 0,1 et inférieur à 1, et de préférence compris entre 0,2 et 0,8).

Le choix des conditions opératoires est particulièrement important. On opérera le plus généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stoechiométrique nécessaire pour hydrogénier les dioléfines. L'hydrogène et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur de préférence à lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre 50 et 200 °C, et de préférence entre 80 et 200°C, et de préférence entre 150 et 170 °C.

La pression est suffisante pour maintenir plus de 80% poids, et de préférence plus de 95% poids, de l'essence à traiter en phase liquide dans le réacteur à savoir le plus généralement entre 4 et 50 bar et de préférence au-dessus de 10 bar. Une pression avantageuse est comprise entre 10-30 bar, et de préférence entre 12-25 bar.

La vitesse spatiale est dans ces conditions établie entre 1-10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 4-10h-1.

La fraction légère de la coupe essence de craquage catalytique peut contenir de l'ordre de 1% poids de dioléfines. Après hydrogénéation, la teneur en dioléfines est réduite à moins de 3 000 ppm, voire moins de 2 500 ppm et mieux moins de 1 500 ppm. Dans certains cas il peut être obtenu moins de 500 ppm. La teneur en diènes après hydrogénéation sélective peut même être réduite à moins de 250 ppm.

Selon une réalisation de l'invention, l'étape d'hydrogénéation se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénéation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

Selon une réalisation préférée de l'invention, l'étape d'hydrogénéation se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénéation qui est agencé de manière particulière, à savoir au moins deux zones catalytiques, la première étant traversée par la charge liquide (et une quantité d'hydrogène inférieure à la stoechiométrie nécessaire pour convertir toutes les dioléfines en mono-oléfines), la seconde recevant la charge liquide provenant de la première zone (ainsi que le reste de l'hydrogène c'est-à-dire une quantité d'hydrogène suffisante pour convertir les dioléfines restantes en mono-oléfines et pour isomériser au moins en partie les oléfines primaires et secondaires en oléfines tertiaires) par exemple injectée par une tubulure latérale et dispersée à l'aide d'un diffuseur approprié.

La proportion de la première zone (en volume) est tout au plus égale à 75 % de la somme des 2 zones et de préférence de 15 à 30 %.

Un autre mode de réalisation avantageux comprend une hydrogénéation des diènes sur un catalyseur différent du Pd, un hydrotraitement doux et un adoucissement oxydant final.

5

• **Hydrotraitement doux**

L'hydrodésulfuration douce de la fraction légère de la coupe essence de FCC a pour but, en utilisant un catalyseur d'hydrotraitement conventionnel dans des conditions douces de température et de pression, de convertir en  $H_2S$  les composés soufrés de la coupe autres que les mercaptans, de façon à obtenir un effluent ne contenant comme composés soufrés que les mercaptans. La coupe ainsi produite possède le même intervalle de distillation, et un indice d'octane un peu plus faible du fait de la saturation partielle inévitable des oléfines.

10 Les conditions du réacteur d'hydrotraitement doivent être ajustées pour atteindre le niveau de désulfuration désiré, et surtout pour minimiser la perte en octane résultant de la saturation des oléfines. On convertit généralement au plus 15 90 % des oléfines (les dioléfines étant totalement ou pratiquement totalement hydrogénées), et de préférence sont converties au plus 80-85 % des oléfines.

La température de l'étape d'hydrotraitement doux est généralement comprise entre 160°C et 380°C, de préférence entre 180°C et 360°C, et plus préférentiellement entre 180°C et 320°C. Des pressions faibles à modérées sont généralement suffisantes, comprises entre 5 et 50 bar, de préférence entre 10 et 45 bar, et plus préférentiellement entre 20 10 et 30 bar. La vitesse spatiale LHSV est comprise entre 0.5 et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 1 et 6 h<sup>-1</sup>.

Le(s) catalyseur(s) utilisé(s) dans le réacteur d'hydrotraitement doux est un catalyseur conventionnel d'hydrodésulfuration, comprenant au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII, sur un support approprié. Le métal du groupe VI est généralement du molybdène ou du tungstène, et le métal du groupe VIII est généralement du nickel ou du cobalt. Des combinaisons telles que Ni-Mo ou Co-Mo sont typiques. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux tel qu'une alumine, une silice-alumine ou d'autres solides poreux tels que la magnésie, la silice ou  $TiO_2$ , seuls ou en mélange avec l'alumine ou la silice-alumine.

• **Adoucissement**

50 La fraction la plus légère de la coupe essence est ensuite soumise à une désulfuration non-hydrogénante visant à éliminer les composés soufrés restant sous forme de mercaptans.

Il peut s'agir d'un procédé d'adoucissement extractif utilisant de la soude ou du crésylate de sodium ou de potassium. Les procédés extractifs sont suffisants tant que la coupe traitée ne contient pas de mercaptans de haut poids moléculaire.

55 L'adoucissement peut également être réalisée par oxydation catalytique des mercaptans en disulfures. Cette oxydation catalytique des mercaptans en disulfures peut être réalisée simplement en mélangeant l'essence à traiter à une solution aqueuse d'une base alcaline, telle la soude, dans laquelle on ajoute un catalyseur à base d'un chélate métallique, en présence d'un agent oxydant.

60 Dans le cas où la teneur en mercaptans de l'essence est importante, il est préférable de réaliser la mise au contact de la coupe avec un lit fixe de catalyseur supporté, en présence d'une base alcaline et d'un agent oxydant. Dans une première variante, la base alcaline n'est pas incorporée au catalyseur. Il s'agit habituellement de la soude en solution aqueuse; elle est introduite dans le milieu réactionnel soit en continu, soit par intermittence, pour maintenir les conditions d'alcalinité et la phase aqueuse nécessaires à la réaction d'oxydation. L'agent oxydant, généralement de l'air, est avantageusement mélangé à la coupe essence à adoucir. Le chélate métallique utilisé comme catalyseur est généralement une phthalocyanine métallique, telle la phthalocyanine de cobalt par exemple. La réaction a lieu à une pression comprise entre 1 et 30 bar, à une température comprise entre 20 et 100°C, et de préférence 20 et 80°C. Il convient de renouveler la solution sodique qui s'épuise, d'une part en raison des impuretés provenant de la charge, d'autre part en raison de la variation de la concentration de la base, qui diminue du fait de l'apport d'eau par la charge et de la transformation des mercaptans en disulfures.

65 Dans une seconde variante préférée, la base alcaline peut être incorporée au sein du catalyseur en introduisant un ion alcalin dans une structure oxyde mixte constituée essentiellement d'oxydes d'aluminium et de silicium combinés. Avantageusement, on emploie des aluminosilicates de métaux alcalins, plus particulièrement de sodium et de potassium, caractérisés par un rapport atomique Si/Al de leur structure inférieur ou égal à 5 (c'est à dire un rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  inférieur ou égal à 10), et qui sont associés intimement à du charbon actif et à un chélate métallique et présentent des performances catalytiques optimales en adoucissement lorsque le taux d'hydratation du catalyseur est compris entre 0,1 et 40% et de préférence entre 1 et 25% en poids de celui-ci. Outre leurs performances catalytiques supérieures, ces aluminosilicates alcalins présentent l'avantage d'une très faible solubilité en milieu aqueux, ce qui permet leur utilisation prolongée à l'état hydraté pour traiter des coupes pétrolières auxquelles on ajoute régulièrement

un peu d'eau ou, éventuellement, de solution alcaline.

Cette étape d'adoucissement (de préférence réalisée en lit fixe) de la fraction essence légère contenant des mercaptans peut donc être définie comme comprenant le passage, dans des conditions d'oxydation, de l'essence à traiter (stabilisée) au contact d'un catalyseur poreux. De préférence, selon le brevet EP-A-638.628, il comprend de 10 à 98%, de préférence de 50 à 95% en poids, d'au moins une phase solide minérale constituée d'un aluminosilicate alcalin ayant un rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 3, de 1 à 60% en poids de charbon actif, de 0,02 à 2% en poids d'au moins un chélate métallique et de 0 à 20% en poids d'au moins un liant minéral ou organique. Ce catalyseur poreux présente une basicité déterminée selon la norme ASTM 2896 supérieure à 20 milligrammes de potassé par gramme et une surface totale BET supérieure à 10 m<sup>2</sup>/g, et contient à l'intérieur de sa porosité une phase aqueuse permanente représentant de 0,1 à 40%, de préférence de 1 à 25%, en poids du catalyseur sec.

5 Parmi les phases minérales basiques du type aluminosilicates (principalement de sodium et/ou de potassium) qui conviennent particulièrement bien, on peut citer un grand nombre de phases:

15 \* lorsque l'alcalin est majoritairement le potassium :

- la kaliophilite : K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (1,8 < < 2,4).
- le feldspathoïde appelé leucite : K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (3,5 < < 4,5).
- les zéolithes du type :

20 philipsite : (K, Na)O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (3,0 < < 5,0).

éronite, ou offrétite : (K, Na, Mg, Ca)O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (4 < < 8).

mazzite ou zéolithe Oméga : (K, Na, Mg, Ca)O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (4 < < 8).

zéolithe L : (K, Na)O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (5 < < 8).

25 \* lorsque l'alcalin est le sodium :

- les aluminosilicates de sodium amorphes dont l'organisation cristalline ne peut être détectée par diffraction X et dont le rapport atomique Si/Al est inférieur ou égal à 5, et de préférence inférieur ou égal à 3.
- la sodalite Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (1,8 < < 2,4).

30 La sodalite peut contenir différents ions ou sels alcalins dans sa structure, comme par exemple Cl-, Br-, ClO<sub>3</sub>-, BrO<sub>3</sub>-, IO<sub>3</sub>-, NO<sub>3</sub>-, OH-, CO<sub>3</sub>-, SO<sub>3</sub>-, CrO<sub>4</sub>-, MoO<sub>4</sub>-, PO<sub>4</sub>-, etc..., sous forme de sels acalins, principalement de sodium. Ces différentes variétés conviennent pour la présente invention. Les variétés préférées pour la présente invention sont celles contenant l'ion OH- sous forme de NaOH et l'ion S- sous forme de Na<sub>2</sub>S.

- la néphéline Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (1,8 < < 2,4).

- les tectosilicates du type analcime, natrolite, mesolite, thomsonite, clinoptilolite, stilbite, zéolithe Na-P1, dachiarite, chabasite, gmelinite, cancrinite, la faujasite comprenant les zéolithes synthétiques X et Y, la zéolithe A.

D'une façon préférée, ledit aluminosilicate alcalin est obtenu par réaction en milieu aqueux d'au moins un argile (kaolinite, halloysite, montmorillonite, etc...) avec d'au moins un composé (hydroxyde, carbonate, acétate, nitrate, etc...) d'au moins un métal alcalin, notamment le sodium, et le potassium, ce composé étant de préférence l'hydroxyde, suivie d'un traitement thermique à une température entre 90 et 600°C, de préférence entre 120 et 350°C.

40 L'argile peut aussi être traitée thermiquement et broyée avant d'être mis au contact de la solution alcaline. Ainsi, la kaolinite et tous ses produits de transformation thermique (métakaolin, phase spinelle inverse, mullite) peuvent être utilisés selon le procédé de l'invention.

45 Lorsque l'argile considérée est le kaolin, la kaolinite et/ou le métakaolin constituent les réactifs chimiques de base préférés.

50 Comme chélate métallique, on pourra déposer sur le support tout chélate utilisé dans ce but dans la technique antérieure, en particulier les phthalocyanines, les porphyrines ou les corrines métalliques. On préfère particulièrement la phthalocyanine de cobalt et la phthalocyanine de vanadium. On utilise, de préférence, la phthalocyanine métallique sous forme d'un dérivé de cette dernière, avec une préférence particulière pour ses sulfonates disponibles dans le commerce, comme par exemple le mono- ou le disulfonate de phthalocyanine de cobalt et des mélanges de ceux-ci.

55 Les conditions réactionnelles mises en oeuvre pour réaliser cette seconde variante de l'étape d'adoucissement se caractérisent par l'absence de base aqueuse, une température et une vitesse spatiale horaire plus élevées. Les conditions adoptées sont généralement les suivantes :

- \* Température: 20 à 100°C, de préférence 20 à 80°C.
- \* Pression: 10<sup>5</sup> à 30.10<sup>5</sup> Pascal.
- \* Quantité d'agent oxydant air: 1 à 3 kg/kg de mercaptans.

- Vitesse spatiale horaire en VVH (volume de charge par volume de catalyseur et par heure): 1 à 10h<sup>-1</sup> dans le cadre du procédé de l'invention.

5 La teneur en eau du catalyseur à base alcaline utilisé dans l'étape d'adoucissement oxydant de la présente invention peut varier en cours d'opération dans deux directions opposées:

10 1) Si la coupe pétrolière à adoucir est préalablement séchée, elle peut entraîner progressivement, en la dissolvant, l'eau présente à l'intérieur de la porosité du catalyseur. Dans ces conditions, la teneur en eau de ce dernier diminue régulièrement et peut ainsi descendre en dessous de la valeur limite de 0,1 % en poids.

15 2) Inversement, si la coupe pétrolière à adoucir est saturée en eau et compte tenu du fait que la réaction d'adoucissement s'accompagne de la production d'une molécule d'eau par molécule de disulfure formée, la teneur en eau du catalyseur peut augmenter et atteindre des valeurs supérieures à 25% et surtout 40% en poids, valeurs auxquelles les performances du catalyseur se dégradent.

20 15 Dans le premier cas, de l'eau peut être ajoutée, en quantité adéquate, à la coupe pétrolière, en amont du catalyseur de manière continue ou discontinue pour maintenir le degré d'hydratation à l'intérieur de l'intervalle désiré, c'est-à-dire que la teneur en eau du support est maintenue entre 0,1 et 40% pds du support, et de préférence entre 1 et 25%.

25 20 Dans le second cas, il suffit que la température de la charge soit fixée à une valeur suffisante, inférieure à 80°C, pour solubiliser l'eau de réaction résultant de la transformation des mercaptans en disulfures. La température de la charge est ainsi choisie de manière à maintenir la teneur en eau du support entre 0,1 et 40% en poids du support et, de préférence, entre 1 et 25% en poids de celui-ci.

30 25 Cet intervalle de valeurs prédeterminées de teneurs en eau du support dépendra, bien entendu, de la nature même du support catalytique utilisé lors de la réaction d'adoucissement. En effet, le demandeur a constaté, conformément au brevet FR-2.651.791, que si de nombreux supports catalytiques sont susceptibles d'être utilisés sans soude (ou sans base) aqueuse, leur activité ne se manifestera que lorsque leur teneur en eau (également appelée taux d'hydratation du support) est maintenue dans un intervalle de valeurs relativement étroit, variable suivant les supports, mais apparemment lié à la teneur du support en silicate et à la structure de ses pores.

35 30 Le déposant a pu constater que, de façon particulièrement avantageuse, cette étape d'adoucissement peut être éliminée lorsque la coupe légère a été hydrogénée sélectivement pour éliminer les diènes et que dans le même temps un adoucissement a été obtenu. Le rendement en adoucissement peut être tel que l'étape finale d'adoucissement par un agent oxydant peut n'être plus nécessaire. Ce cas se vérifie bien avec un catalyseur à base de palladium tel que décrit précédemment.

40 35 La présence de cette étape de traitement avec un catalyseur au palladium peut permettre également de modifier l'étape d'adoucissement, par exemple en augmentant la vitesse horaire, d'où une productivité accrue, ou en réduisant la quantité de catalyseur, d'où un investissement réduit.

45 40 Lorsque l'étape finale d'adoucissement est employée, on peut utiliser une étape d'hydrogénéation sélective des diènes qui ne soit pas adoucissante.

#### • Hydrodésulfuration de la fraction lourde

40 L'hydrodésulfuration de la fraction la plus lourde de l'essence de FCC est conduite suivant le même procédé que celui utilisé pour la fraction légère. Le catalyseur contient également au moins un métal du G VIII et/ou du groupe VI, déposé sur un support. Seules les conditions opératoires sont ajustées, afin d'obtenir le niveau de désulfuration désiré, sur cette coupe plus riche en soufre. La température utilisée est généralement comprise entre 200°C et 420°C, de préférence entre 220°C et 400°C. Les pressions opératoires utilisées sont généralement comprises entre 20 et 80 bar et de préférence entre 30 et 50 bar. L'effluent obtenu est strippé pour éliminer H2S et est envoyé au pool essence.

45 L'invention concerne également une installation pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention.

50 Elle comprend:

- une colonne (1) de fractionnement munie d'une conduite (2) pour l'introduction de l'essence brute provenant du craquage catalytique et comportant au moins 2 conduites, l'une (3) dans la partie haute de la colonne pour la sortie de la coupe légère, et une autre (4) dans la partie basse de la colonne pour la sortie de la coupe lourde;
- une zone (5) d'hydrotraitemen t en présence d'hydrogène comportant un lit catalytique, une conduite (6) pour l'entrée de la coupe d'essence légère à traiter, ladite conduite étant reliée soit à la colonne (1) de fractionnement, soit à la zone de traitement (7) sur catalyseur au palladium, ladite zone d'hydrotraitemen t comportant également une conduite (8) pour la sortie de l'effluent hydrotraité,
- une zone (9) de strippage comportant une conduite pour l'introduction de l'essence légère hydrotraitée, une conduite (10) pour l'évacuation de H2S et une conduite (11) pour la sortie de l'essence légère strippée,

et ladite installation comportant également l'une au moins des zones suivantes d'adoucissement :

- une zone (12) d'adoucissement située après la zone de strippeage comportant une conduite pour l'introduction de l'essence légère strippeée et une conduite (14) pour amener l'agent oxydant au niveau de ladite zone ;
- une zone (7) de traitement située avant la zone d'hydrotraitemennt et comportant une conduite (3) pour l'introduction de la coupe d'essence légère issue de la colonne de fractionnement, une conduite pour la sortie de la coupe d'essence légère traitée, ladite zone comportant également au moins un lit d'un catalyseur à 0,1-1% de palladium déposé sur un support, et ladite installation comportant en outre une conduite (13) pour la sortie de l'essence légère strippeée et adoucie hors de l'installation, et reliée soit à la zone (9) soit à la zone (12) lorsqu'elle existe.

Selon une variante, la zone d'adoucissement est située après le strippeage et l'installation comporte en outre une zone d'hydrogénéation sélective des diènes située entre la colonne de fractionnement et la zone d'hydrotraitemennt doux, ladite zone d'hydrogénéation comportant une conduite pour l'introduction de la coupe légère et une conduite pour la sortie de la coupe légère dédiénisée.

Dans un mode préféré, l'installation comporte également une zone (15) d'hydrotraitemennt de la fraction lourde, munie d'une conduite (4) pour l'introduction de la coupe lourde provenant de la colonne (1), une conduite (16) pour la sortie de la coupe hydrotraitée et une conduite (17) amenant l'hydrogène au niveau de la charge ou de la zone, ladite zone étant suivie d'une colonne (18) de strippeage munie d'une conduite pour l'introduction de la coupe hydrotraitée, d'une conduite (19) pour la sortie de  $H_2S$  et d'une conduite (20) pour la sortie de la coupe hydrotraitée. Les coupes sortant par les canalisations (20) et (13) peuvent être envoyées au stockage essence par une canalisation (21).

Les chiffres se rapportent aux figures 1 et 2. Sur la figure 1, l'installation pour le traitement de la coupe légère est représenté avec en pointillé les zones d'adoucissements. On comprendra que les trois modes de réalisations suivants peuvent être utilisés :

- premier mode, avec la zone (7) d'adoucissant mais sans la zone (12);
- deuxième mode, avec la zone (12) mais sans la zone (7);
- et troisième mode, avec les zones (12) et (7).

Sur la figure 2, on a ajouté le traitement de la coupe lourde.

On n'a pas représenté les conduites pour amener l'hydrogène, qui alourdiraient les schémas, mais il est bien évident qu'en présence de la zone (7) ou d'une zone d'hydrogénéation des diènes, il y a une conduite pour amener l'hydrogène au niveau de la coupe légère ou dans le réacteur directement. En l'absence de telles zones, la conduite débouche directement dans la zone d'hydrotraitemennt ou dans la coupe légère.

### Exemple 1

L'exemple ci-après illustre le procédé, dans le cas où la coupe essence brute est fractionnée en une coupe légère C5 moins de 80°C, et une fraction plus lourde 180-220°C. Le tableau 1 indique les caractéristiques de ces différentes coupes.

Tableau 1 :

Caractéristiques des différentes coupes essence FCC			
Coupe	Essence totale (C5-220°C)	Fraction légère (C5-180°C)	Fraction lourde (180-220°C)
(% pds)	(100)	(70)	(30)
Teneur oléfines (% pds)	44.0	56.4	10.0
Teneur aromatiques (% pds)	23.0	4.6	66.0
Indice de brome	68	90	16
Soufre total (ppm pds)	200	154	307
Soufre mercaptans (ppm pds)	106	74	0
RON	92.0	92.5	90.8
MON	80.0	80.7	78.4

Tableau 1 : (suite)

Caractéristiques des différentes coupes essence FCC			
Coupe	Essence totale (C5-220°C)	Fraction légère (C5-180°C)	Fraction lourde (180-220°C)
(% pds)	(100)	(70)	(30)
(RON + MON)/2	86.0	86.6	84.6

La coupe légère de l'essence de FCC est riche en oléfines et contient la quasi-totalité des mercaptans. La fraction plus lourde, plus riche en soufre, contient des composés soufrés essentiellement sous forme de dérivés thiophéniques. Le tableau 2 ci-après indique les conditions opératoires utilisées pour l'hydrotraiteme nt de l'essence lourde, ainsi que les caractéristiques de l'essence lourde ainsi désulfurée.

Le catalyseur utilisé est un CoMo supporté alumine (HR 306C vendu par la société Procatalyse).

Tableau 2 :

Caractéristiques de l'hydrodésulfuration de l'essence lourde.		
Caractéristiques de l'essence lourde désulfurée		
Caractéristiques essence lourde	Charge avant désulfuration	Essence lourde désulfurée
Intervalle de distillation (°C)	180 - 220	180 - 220
Teneur oléfines (% pds)	10.0	2.6
Indice de brome	16	4.2
Soufre total (ppm pds)	307	10
Soufre mercaptans (ppm pds)	0	0
RON	90.8	88.8
MON	78.4	77.0
Conditions opératoires		
Température (°C)	300	
Pression (bar)	30	

Le tableau 3 ci-après indique les caractéristiques de l'essence légère désulfurée puis adoucie. Lors de l'étape d'hydrotraiteme nt doux, la température est de 280°C, la pression est de 20 bar, LHV de 8h<sup>-1</sup> et le catalyseur est le LD 145 à base de NiMo vendu par la société Procatalyse suivi d'un catalyseur CoMo (HR306 C vendu par la société Procatalyse).

Tableau 3 :

Caractéristiques de l'essence légère initiale, après hydrotraiteme nt doux puis après adoucissement.			
Caractéristiques essence légère	Charge essence légère	Essence légère désulfurée	Essence légère désulfurée et adoucie
Intervalle de distillation (°C)	C5 - 180	C5 - 180	C5 - 180
MAV	4		
Teneur oléfines (% pds)	56.4	30.0	30.0
Indice de brome	90	47	47
Soufre total (ppm pds)	154	19	19
Soufre mercaptans (ppm pds)	74	19	< 5
RON	92.5	86.5	86.5
MON	80.7	77.0	77.0

1 L'adoucissement est effectué sur un catalyseur comportant de la sodalite (aluminosilicate alcalin) et 20% de charbon actif, imprégné avec un agent oxydant tel la phthalocyamine de cobalt sulfonnée (imprégnation de PeCo : 60 kg (m<sup>3</sup> de cata) préparé tel que décrit dans le brevet EP-A-638.628).

5 Le procédé et l'installation selon l'invention permettent ainsi d'obtenir des essences de FCC contenant moins de 50 ppm de soufre, répondant négativement au "doctor test" et ce avec une perte en indice d'octane baril (RON + MON) /2 inférieure à 8 points par rapport à la même coupe d'essence brute de FCC avant traitement, et de préférence inférieure ou égale à 6 points.

10 **Revendications**

15 1. Procédé pour la production d'essence à faible teneur en soufre à partir d'essence brute de craquage catalytique contenant des oléfines, des mercaptans et des composés soufrés autres que les mercaptans, procédé dans lequel :

1) l'essence brute est fractionnée en au moins une coupe légère à point d'ébullition inférieur ou égal à 210°C contenant la majeure partie des oléfines et des mercaptans, et au moins une fraction lourde,

20 2) la coupe légère est soumise à un hydrotraitements doux, en présence d'hydrogène, avec un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VI, à une température de 160-380°C, sous une pression de 5-50 bar, et l'effluent obtenu est strippé pour éliminer H<sub>2</sub>S,

25 3) la fraction légère est soumise à un adoucissement qui est réalisé par au moins l'un des procédés suivants :

- traitement de la coupe légère avant l'hydrotraitements doux, en présence d'hydrogène avec un catalyseur contenant 0,1-1% de palladium déposé sur un support, à une température de 50-250°C, sous une pression de 4-50 bar ;
- adoucissement extractif de l'effluent obtenu après hydrotraitements doux et strippage ;
- adoucissement avec un agent oxydant, un catalyseur et une base alcaline incorporée ou non au catalyseur, de l'effluent obtenu après hydrotraitements doux et strippage.

30 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction lourde est soumise à un hydrotraitements, en présence d'hydrogène avec un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII, à une température de 200-420°C, sous une pression de 20-80 bar, et l'effluent obtenu est strippé pour éliminer H<sub>2</sub>S.

35 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe légère présente un point final d'ébullition inférieur ou égal à 180°C.

40 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe légère présente un point final d'ébullition inférieur ou égal à 160°C.

45 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe légère présente un point final d'ébullition inférieur ou égal à 145°C.

50 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe légère est soumise, avant hydrotraitements doux, à une hydrogénéation sélective des diènes et la coupe hydrotraitée est strippée est soumise à un adoucissement.

55 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le traitement de la coupe légère, avant hydrotraitements doux, est réalisé avec un catalyseur contenant 0,1-1% de palladium et 1-20% pds de nickel.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le traitement de la coupe légère, avant l'hydrotraitements doux, est réalisé avec un catalyseur contenant 0,1-1% de palladium et de l'or, dans le rapport pondéral Au/Pd d'au moins 0,1 et inférieur à 1.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'adoucissement extractif ou avec un agent oxydant est réalisé à 20-100°C sous une pression de 1-30 bar.

10. Installation pour la production d'essences à faible teneur en soufre à partir d'essence de craquage catalytique, comprenant :

- une colonne (1) de fractionnement munie d'une conduite (2) pour l'introduction de l'essence brute provenant du craquage catalytique et comportant au moins 2 conduites, l'une (3) dans la partie haute de la colonne pour la sortie de la coupe légère, et une autre (4) dans la partie basse de la colonne pour la sortie de la coupe lourde ;
- une zone (5) d'hydrotraitement en présence d'hydrogène comportant un lit catalytique, une conduite (6) pour l'entrée de la coupe d'essence légère à traiter, ladite conduite étant reliée soit à la colonne (1) de fractionnement, soit à la zone de traitement (7) sur catalyseur au palladium, ladite zone d'hydrotraitement comportant également une conduite (8) pour la sortie de l'effluent hydrotraité,
- une zone (9) de stripage comportant une conduite pour l'introduction de l'essence légère hydrotraité, une conduite (10) pour l'évacuation de H<sub>2</sub>S et une conduite (11) pour la sortie de l'essence légère stripée,

et ladite installation comportant également l'une au moins des zones suivantes d'adoucissement :

- une zone (12) d'adoucissement située après la zone de stripage comportant une conduite pour l'introduction de l'essence légère stripée et une conduite (14) pour l'aménée de l'agent oxydant au niveau de ladite zone ;
- une zone (7) de traitement située avant la zone d'hydrotraitement et comportant une conduite (3) pour l'introduction de la coupe d'essence légère issue de la colonne de fractionnement, une conduite pour la sortie de la coupe d'essence légère traitée, ladite zone comportant également au moins un lit d'un catalyseur à 0,1-1% de palladium déposé sur un support, et ladite installation comportant en outre une conduite (13) pour la sortie de l'essence légère stripée et adoucie hors de l'installation, reliée à la zone (12) ou à la zone (9).

11. Installation selon la revendication 10, comportant la zone d'adoucissement (12) située après le stripage et l'installation comportant en outre une zone d'hydrogénération sélective des diènes située entre la colonne de fractionnement et la zone d'hydrotraitement doux, ladite zone d'hydrogénération comportant une conduite pour l'introduction de la coupe légère et une conduite pour la sortie de la coupe légère dédiénisée.

12. Installation selon l'une des revendications 10 ou 11, comportant également une zone (15) d'hydrotraitement de la fraction lourde, munie d'une conduite (4) pour l'introduction de la coupe lourde provenant de la colonne, une conduite (16) pour la sortie de la coupe hydrotraitée et une conduite (17) amenant l'hydrogène au niveau de la charge ou de la zone, ladite zone étant suivie d'une colonne (18) de stripage munie d'une conduite pour l'introduction de la coupe hydrotraitée, d'une conduite (19) pour la sortie de H<sub>2</sub>S et d'une conduite (20) pour la sortie de la coupe hydrotraitée.

35

40

45

50

FIG.1

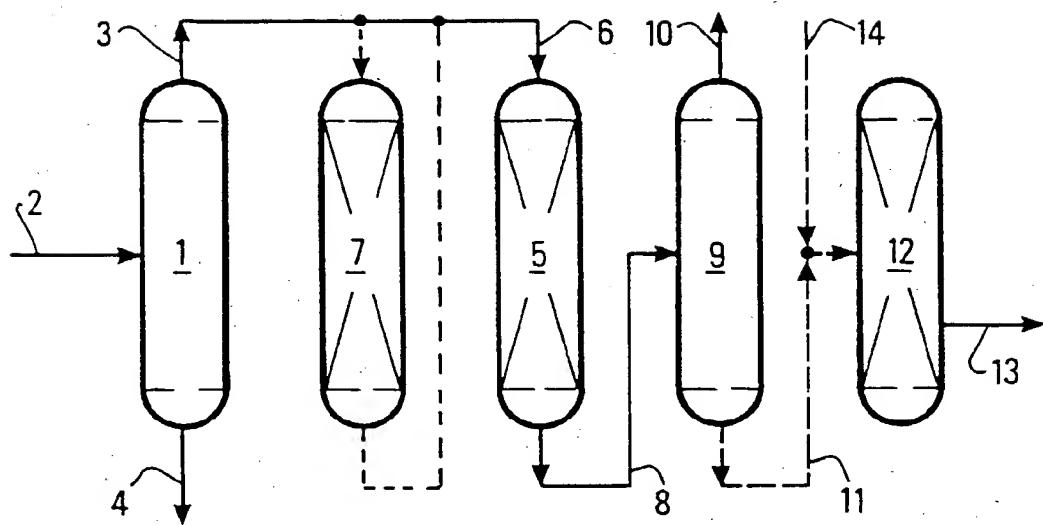
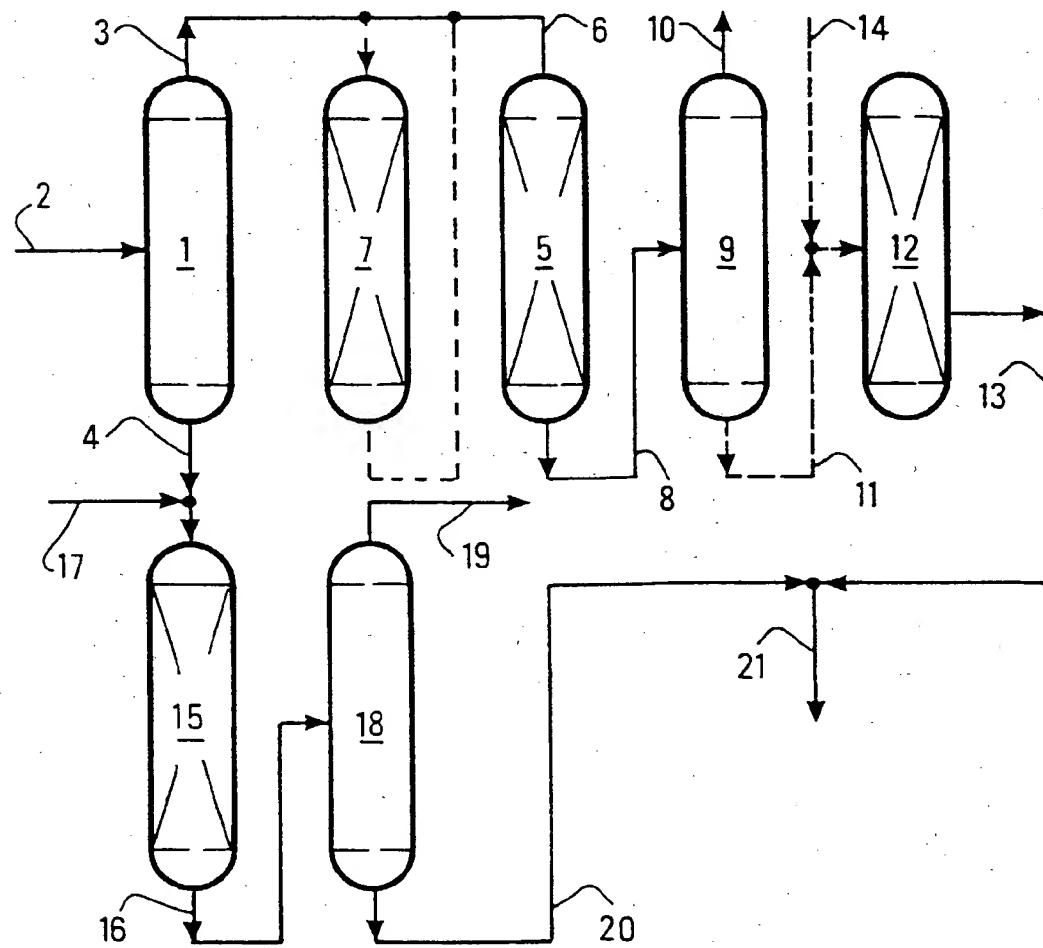


FIG.2





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 2088

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinents	Revendication concernée	
D.A	US 5 290 427 A (FLETCHER ET AL) * le document en entier *	1	C10G67/12 C10G67/04 C10G65/06
D.A	US 5 318 690 A (FLETCHER ET AL) * le document en entier *	1	C10G67/00 C10G65/00
A	EP 0 685 552 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * le document en entier *	8	
A	GB 1 565 754 A (BRITISH PETROLEUM COMPANY) * le document en entier *	7	
A	US 5 064 525 A (FRAME ET AL) * le document en entier *	1-12	
A	DE 14 70 487 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY)		
A	FR 2 104 631 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	GB 967 879 A (ENGELHARD INDUSTRIES)		C10G
A	EP 0 708 167 A (KRUFP KOPPERS) * le document en entier *	2	
A	DE 16 45 689 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS)		
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <p>Lieu de la recherche      Date d'achèvement de la recherche      Examinateur</p> <p>LA HAYE      26 novembre 1997      Michiels, P</p> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinents à lui seul Y : particulièrement pertinents en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique D : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la cérance C : cité pour d'autres raisons S : membre de la même famille, document correspondant</p>			